第 27 卷 第 6 期
2015年 11 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6
Nov. 2015

Al与Al-Mn合金层在一种$AlCl_3$型离子液体中的电沉积制备及其腐蚀行为

陈 彬 盛鹏飞 王建明 张鉴清 曹楚南

浙江大学化学系 杭州 310027

摘要: 在$AlCl_3$-EMIC (氯化1-甲基-3-乙基咪唑) 或$AlCl_3$-$MnCl_2$-EMIC离子液体中采用电沉积的方法在20#钢表面制备了Al和Al-Mn合金镀层。利用能量色散X射线 (EDX)、扫描电镜 (SEM)、X射线衍射 (XRD) 及极化曲线等方法对所制备镀层的组成、形貌、结构和腐蚀性能进行了表征与测试。所制备的Al-Mn合金镀层是致密的，与基体结合良好。电化学实验结果表明，Al和Al-Mn合金镀层的腐蚀速率低于20#钢基体；Mn含量为20.26%的Al-Mn合金镀层显示了最好的耐蚀性。

关键词: 电沉积 Al Al-Mn合金 离子液体 腐蚀

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0571-05

Electrodeposition of Al and Al-Mn Alloy Coatings on Carbon Steel with Ionic Liquids and Their Corrosion Behavior

CHEN Bin, SHENG Pengfei, WANG Jianming, ZHANG Jianqing, CAO Chunan

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: Al and Al-Mn alloy coatings were electrodeposited on 20# steel substrate with ionic liquids of $AlCl_3$-EMIC (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) or $AlCl_3$-$MnCl_2$-EMIC. The composition, morphology, microstructure and corrosion behavior of the coatings were characterized by SEM with EDS, XRD analysis and polarization curves. The electrodeposited Al-Mn alloy coatings are dense, with good adhesion on 20# steel substrate. The results of electrochemical tests showed that the as-fabricated Al and Al-Mn alloy coatings have lower corrosion rates than the bare 20# steel substrate. Among the investigated coatings, the Al-Mn alloy coating with 20.26% Mn exhibited the lowest corrosion rate.

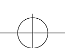
Key words: electrodeposition, Al, Al-Mn alloy, ionic liquid, corrosion

1 前言

Al是地壳上含量最丰富的金属元素之一，不仅具有价格低、密度小、力学性能优异和环境友好特性，而且因在空气中极易形成致密的保护膜其在通常环境 (如大气) 中性质非常稳定。Al作为体相结构材料已获得了广泛应用，同时因为其优异的物理化学性质被视为极具潜力的涂/镀层材料[1,2]。相关研究表明，在Al中添加合金元素，可以改善其耐蚀性、强度、装饰、抗氧化和可加工等性能。其中，Al-Mn合金层具有优良的耐腐蚀性能、较高的硬度及美观的镜面光亮外表，可直接用于仪器等外装涂饰，被认为是一种有广阔的应用前景和开发潜力的涂层体系[3-7]。

Al及其合金层可以通过电沉积、热浸、热喷涂、物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 等方法获得[1]。PVD和CVD方法所用装置复杂，成本较高；热浸、热喷涂方法操作温度较高，可能对基体产

定稿日期: 2015-02-13
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51271168) 资助
作者简介: 陈彬，男，1989年生，硕士生
通讯作者: 王建明，E-mail: wjm@zju.edu.cn，研究方向为腐蚀电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.009



生破坏。而电沉积法具有操作条件温和、可以较方便地对沉积层的微观结构进行调控及对基体破坏程度相对较小等特点，被认为是获得铝基镀层的合适方法。然而，由于Al是很活泼的金属元素 (其相对于标准氢电极的电极电位为−1.67 V)，其析出电位远负于析氢电位，因此金属Al及铝合金不可能通过在水溶液中电沉积的方法得到，而只能在质子惰性的非水体系中获得，常用的体系有无机熔融盐、有机溶剂和室温熔盐 (离子液体) 体系[2]。其中，离子液体因具有熔点低、电导率高、无蒸汽压、电化学窗口宽、热稳定性好、环境友好等特点，而备受关注[8,9]。

人们在采用离子液体电沉积法制备Al及Al-Mn合金方面已经进行了一些研究工作，取得了有意义的进展。但研究工作主要集中于铝基镀层的电沉积制备方面，镀层腐蚀行为的研究相对较少，特别是缺乏镀层组成、微观结构对其腐蚀性能影响的研究。本工作采用$AlCl_3$-EMIC (氯化1-乙基-3甲基咪唑) 和$AlCl_3$-$MnCl_2$-EMIC离子液体在碳钢基体上分别制备了Al和Al-Mn合金镀层，并对比研究了不同镀层的腐蚀行为。

2 实验方法

镀液配置和电沉积过程均在充满干燥氩气 (99.999%，水和氧含量小于0.0001%) 的手套箱 (Mikrouna) 中进行。镀铝电解液配比为：$AlCl_3$∶EMIC=2∶1 (摩尔比)。配置时，将无水$AlCl_3$少量多次缓慢加到EMIC (纯度为99%) 中，不断搅拌；在$AlCl_3$完全溶解后，加入高纯铝丝 (99.999%) 除杂、放置24 h以上，制得微黄色油状液体。电沉积Al-Mn合金时，在配置的溶液中再加入无水$MnCl_2$，搅拌溶解，加入$MnCl_2$的浓度分别为0.03和0.10 mol/L。

电沉积采用三电极体系。基体20#钢化学作为阴极，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.19，Si 0.23，Mn 0.50，P 0.016，S 0.019，Cr 0.017，Mo 0.001，Ni 0.010，Cu 0.013，Fe余量。阳极采用高纯铂片 (纯度为99.999%)，高纯铝丝 (纯度为99.999%) 作为参比电极。电沉积前，20#钢基体依次用400#、800#、1000#、1200#金相砂纸打磨。打磨完成后，依次用乙醇、丙酮超声清洗各20 min，氮气吹干，并迅速转移到手套箱中。采用CHI660恒电位仪在室温 (25±1) ℃下以6 $mA\cdot cm^{-2}$的电流密度恒流电沉积不同时间。电沉积结束后，迅速取出试样，用乙醇清洗，氮气吹干。在$MnCl_2$浓度为0.03和0.10 mol/L的离子液体中获得的镀层分别标记为Al-Mn-L和Al-Mn-H。

采用扫描电镜 (SEM，TM3000) 分析镀层的表面和截面的形貌。镀层组成通过能量色散X射线光谱仪 (EDX，GENE IS 4000) 测量。电沉积层的结构通过X射线衍射仪 (XRD) 测定。采用动态极化曲线表征样品的腐蚀性能。极化曲线测试采用三电极体系，电沉积获得的试样及裸20#钢为工作电极，铂片和饱和甘汞电极 (SCE) 分别为辅助电极和参比电极，3.5%NaCl溶液作为测试电解液。所用的恒电位仪为普林斯顿2273，电位扫描速率为1 mV/s。浸泡实验所用溶液为3.5%NaCl溶液，浸泡时间为3 d。实验温度为室温 (25 ℃±1 ℃)。所用试剂均为分析纯，溶液用去离子水配置。

3 结果与讨论

3.1 镀层的表面形貌

纯Al及不同Mn含量的Al-Mn合金镀层的光学照片示于图1。纯Al镀层呈银白色；低锰含量的Al-Mn合金 (Al-Mn-L) 镀层尽管仍呈白色，但颜色有所加深；而高锰含量的Al-Mn合金 (Al-Mn-H) 镀层则呈黑色。

图2和3显示了不同条件下获得的Al-Mn合金及纯铝镀层的表面和截面SEM照片。由图2a~c可见，Al-Mn-L镀层由不规则球状颗粒组成，粒径大小为5~40 mm；电沉积1 h获得镀层表面沉积颗粒的覆盖度较小，随着沉积时间的延长，基体表面覆盖度增加；当电沉积时间延长至4 h后，获得了完整、致密的Al-Mn合金镀层。为了便于比较，将Al-Mn-H和纯Al镀层的电沉积时间也确定为4 h。Al-Mn-H镀层 (图2e) 呈现了表面光滑、完整、致密的特征，沉积颗粒细小。纯Al镀层 (图2d) 由不规则的多面体颗粒组成，由于铝的电沉积受反应物种的扩散过程影响较大，沉积颗粒沿着垂直于基体方向生长，因此纯铝镀层呈多孔状态[1]。样品的截面SEM图 (图3) 显示所获得的两种Al-Mn合金镀层 (Al-Mn-L和Al-Mn-H) 与基体结合紧密，两种镀层厚度均约为20 mm。

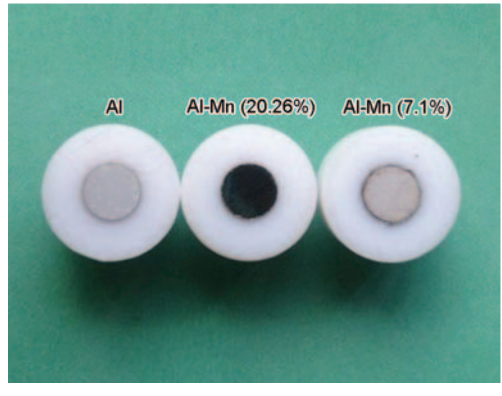


图1 电沉积4 h获得的纯Al及不同Mn含量的Al-Mn合金镀层的光学照片

Fig.1 Photographs of Al and Al-Mn alloy coatings obtained by electrodeposition for 4 h

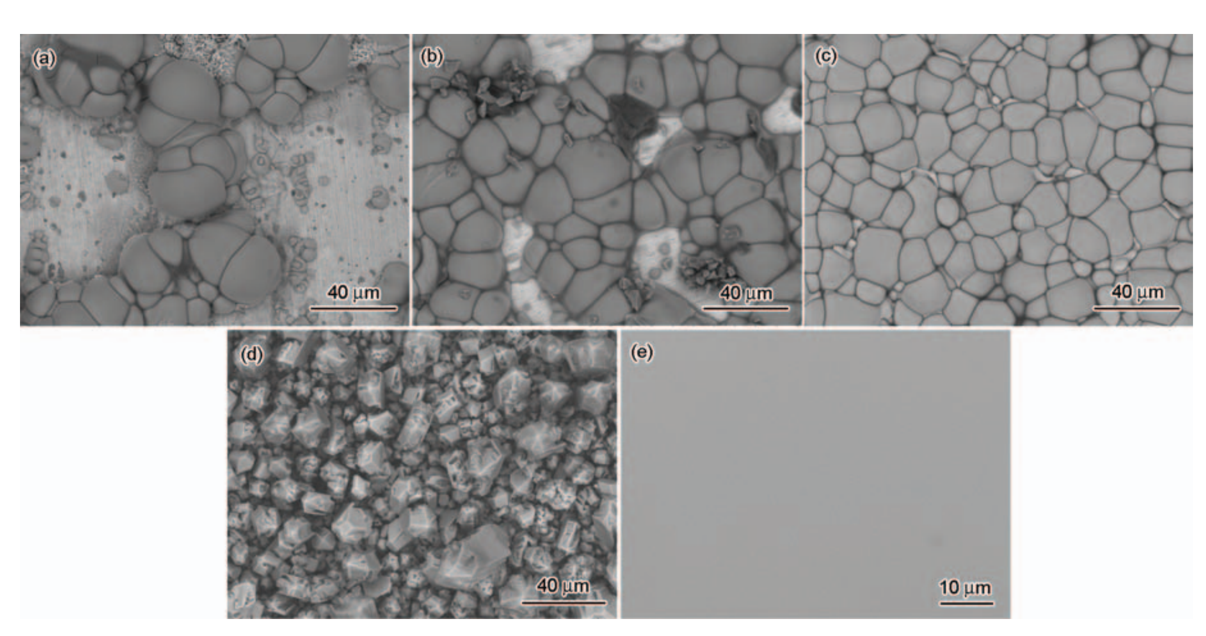


图2 不同电沉积时间下获得的Al-Mn合金及纯Al镀层的表面SEM像

Fig.2 Top-view SEM images of Al-Mn alloy and pure Al films obtained by the electrodeposition for different times: (a) Al-Mn-L, 1 h; (b) Al-Mn-L, 2 h; (c) Al-Mn-L, 4 h; (d) Al, 4 h; (e) Al-Mn-H, 4 h

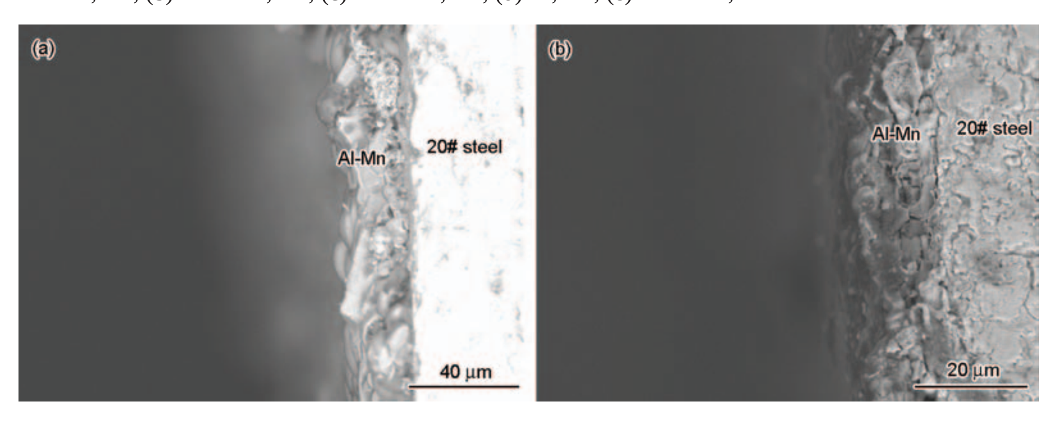


图3 电沉积4 h获得的Al-Mn合金镀层的截面SEM像

Fig.3 Cross-sectional SEM images of Al-Mn alloy films obtained by electrodeposition for 4 h: (a) Al-Mn-L; (b) Al-Mn-H

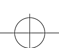
3.2 镀层的组成与相结构

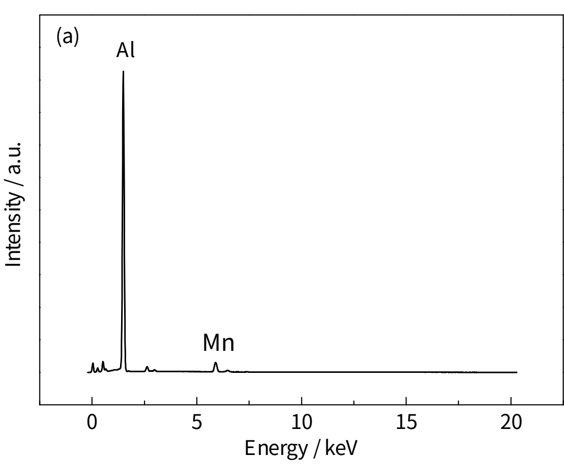
图4给出了纯Al和Al-Mn合金镀层的EDX谱。图4c证实在$AlCl_3$和EMIC的摩尔比为2∶1的离子液体镀液中获得了纯Al镀层。在含有Mn^{2+}的离子液体镀液中，得到了Al-Mn合金镀层(见图4a和b)，且镀层中Mn含量随着镀液中Mn^{2+}浓度的提高而增加。由表1可见，Al-Mn-L和Al-Mn-H镀层中Mn的原子分数比分别为7.10%和20.26%。

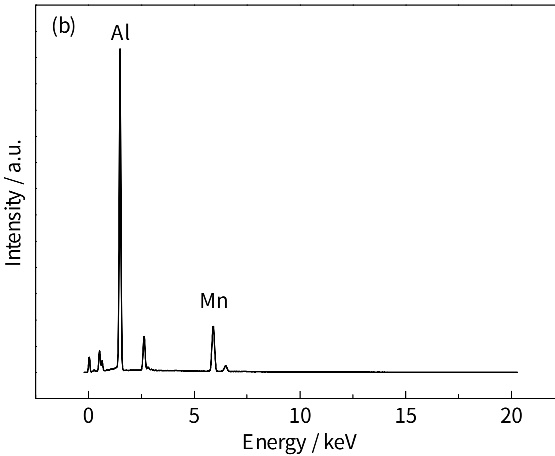
图5给出了纯Al和不同Mn含量的Al-Mn合金镀层的XRD谱。在图5a中2θ为38.5°，44.7°，65.8°及78.3°处的衍射峰可分别被归于面心立方结构的金属Al的(111)，(200)，(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No.00-004-0787)，这表明通过在无锰离子的离子液体中的电沉积在基体表面获得了金属铝层。在低锰含量的Al-Mn合金镀层 (Al-Mn-L) 的XRD谱 (图5b) 中，金属Al的衍射峰强度明显降低，同时峰宽增加，几乎无新衍射峰产生，此时镀层为晶态与非晶态的混合结构[4]。在高Mn含量的Al-Mn合金镀层(Al-Mn-H) 的XRD谱 (图5c) 中，几乎无尖锐XRD峰形成，这表明Al-Mn-H镀层为非晶态结构。正是由于高Mn含量的Al-Mn合金镀层的非晶态结构导致其沉积颗粒细小[4]，呈现了表面光滑和致密的特征 (图2e)。

3.3 镀层的腐蚀性能

图6给出了纯Al镀层、不同Al-Mn合金镀层及20#钢基体在3.5%NaCl溶液中的极化曲线，相关的电化学腐蚀参数列于表2中。20#钢的阴极出现极限扩散电流，表示阴极受氧的扩散控制，阳极为Fe的活性溶解，自腐蚀电位为−0.60 V。纯铝镀层的自腐蚀电位 (−0.81 V) 远负于20#钢的相应电位，其阴







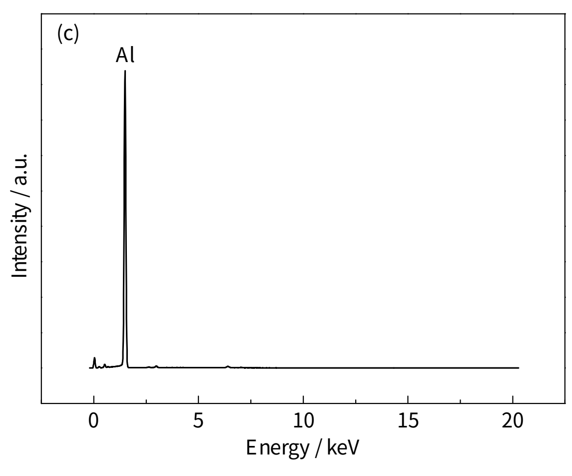


图4 电沉积4 h获得的纯Al和Al-Mn合金镀层的EDX谱

Fig.4 EDX spectra of pure Al and Al-Mn alloy films obtained by electrodeposition for 4 h: (a) Al-Mn-L,(b) Al-Mn-H, (c) Al

表1 电沉积4 h获得的纯Al和Al-Mn合金镀层的组成

Table 1 Compositions of pure Al and Al-Mn alloy films obtained by electrodeposition for 4 h

(atomic fraction / %)

Coating	Mn	Al
Al	0	100
Al-Mn-L	7.10	92.90
Al-Mn-H	20.26	79.74

极过程亦受氧的扩散控制，Al的阳极溶解表现出更高的活性，其自腐蚀电流密度略低于20#钢的相应值 (见表2)。Al-Mn合金镀层的阳极表现为活性溶解特征，但其阴极不再表现为氧扩散控制的特征。随着镀层中Mn含量的增加，Al-Mn合金镀层的自腐蚀电位正移，自腐蚀电流密度降低。含20.26%Mn的合金镀层 (Al-Mn-H) 的自腐蚀电位 (−0.59 V) 略高于20#钢的相应值，而其自腐蚀电流密度仅为20#

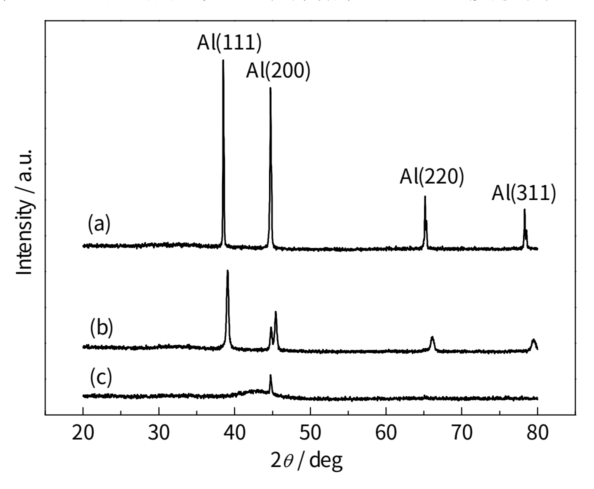


图5 电沉积4 h获得的纯Al和Al-Mn合金镀层的XRD谱

Fig.5 XRD spectra of pure Al and Al-Mn alloy films obtained by electrodeposition for 4 h: (a) Al, (b) Al-Mn-L, (c) Al-Mn-H

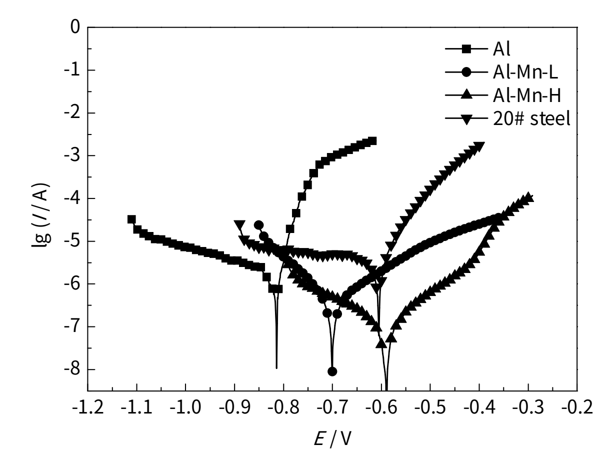


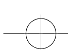
图6 电沉积4 h获得的不同镀层及20#钢的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of various films obtained by electrodeposition for 4 h and 20# steel

表2 不同镀层和基体的电化学腐蚀参数

Table 2 Electrochemical corrosion parameters of various electrodeposited films and 20# steel

Material	I_{corr} / A·cm^{-2}	$E_{corr, SCE}$ / V
20# steel	3.34×10^{-5}	−0.60
Al film	2.10×10^{-5}	−0.81
Al-Mn-L	2.64×10^{-6}	−0.70
Al-Mn-H	6.97×10^{-7}	−0.59



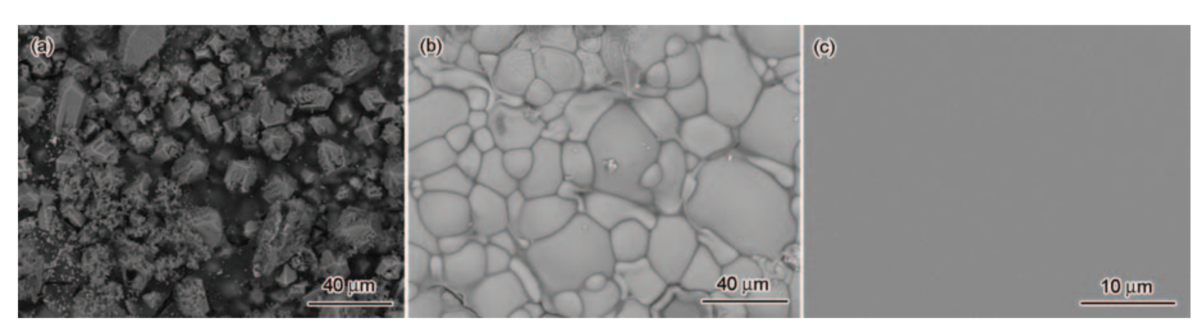


图7 纯Al和Al-Mn合金镀层在3.5%NaCl溶液中浸泡3 d后的表面SEM像

Fig.7 Top-view SEM images of pure Al and Al-Mn alloy films after immersion in 3.5%NaCl solution for 3 d: (a) Al, (b) Al-Mn-L, (c) Al-Mn-H

钢的对应值的2%。依据表2中样品的腐蚀电流密度值，可以得出样品的耐蚀性大小顺序为：Al-Mn-H镀层＞Al-Mn-L镀层＞Al镀层＞20#钢。

为了进一步表征镀层的腐蚀性能，将纯Al镀层和不同Al-Mn合金镀层在3.5%的NaCl溶液中在室温下进行了浸泡实验。镀层在浸泡3 d后的表面SEM照片示于图7中。由图可见，纯铝镀层浸泡后在表面上形成了较多的小颗粒腐蚀产物，表明其发生了相对严重的腐蚀；低锰含量的Al-Mn合金镀层(Al-Mn-L)仅出现了局部的轻微腐蚀；而高锰含量的Al-Mn合金镀层 (Al-Mn-H) 在浸泡前后表面状态未出现明显变化，仍呈现表面光滑、完整、致密的特征，表明其具有高耐腐蚀性能。上述浸泡实验结果与极化曲线 (图6) 的结果是一致的。

纯铝镀层为多孔状态 (图2d)，侵蚀性介质容易通过镀层到达碳钢基体，形成腐蚀微电池，促进铝镀层的阳极溶解，从而使铝镀层在浸泡过程中发生较严重的腐蚀。低Mn含量的Al-Mn合金镀层 (Al-Mn-L) 较纯铝镀层致密，侵蚀性介质不易渗透，其腐蚀电位也比纯铝镀层的电位正，因而其耐腐蚀性能优于纯铝镀层。而对于高Mn含量的非晶态Al-Mn合金镀层，镀层结构非常致密，侵蚀性介质很难渗透，在腐蚀介质中非晶态的Al-Mn合金镀层更易形成耐蚀性高的钝化膜[7]，其腐蚀电位甚至比碳钢基体的电位正。因此，高Mn含量 (20.26%) 的非晶态Al-Mn合金镀层显示了最好的耐蚀性。

4 结论

(1) 在$AlCl_3$-$MnCl_2$-EMIC (氯化1-乙基-3甲基咪唑) 离子液体中在20#钢表面成功地制备出了与基体结合良好、致密的Al-Mn合金镀层。Mn含量较低 (7.1%) 的Al-Mn合金镀层为晶态与非晶态的混合结构，其沉积颗粒较大；而Mn含量较高 (20.26%) 的Al-Mn合金镀层为非晶态结构，其沉积颗粒细小。

(2) 所获得的铝镀层及Al-Mn合金镀层均显示了比20#钢基体低的自腐蚀电流密度，而Al-Mn合金镀层的耐蚀性明显优于铝镀层。与Mn含量较低(7.1%) 的Al-Mn合金镀层相比，Mn含量较高(20.26%) 的Al-Mn合金镀层的自腐蚀电位较正，同时其自腐蚀电流密度显著降低。

参考文献

[1] Liu Q X, Abedin S Z E, Endres F. Electroplating of mild steel by aluminum in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(3): 1352

[2] Endo A, Miyake M, Hirato T. Electrodeposition of aluminum from 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone/$AlCl_3$ baths [J]. Electrochim. Acta, 2014, 137(8): 470

[3] 褚松竹, 邱竹贤. 在熔盐中电镀A1-Mn合金的工艺概况及展望 [J]. 轻金属, 1996, 27(8): 30

[4] Ruan S Y, Schuh C A. Electrodeposited Al-Mn alloys with micro-crystalline, nano-crystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures [J]. Acta Mater., 2009, 57(13): 3810

[5] Li J C, Nan S H, Jiang Q. Study of the electrodeposition of Al-Mn amorphous alloys from molten salts [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 106(2): 135

[6] Zhang J F, Yan C W, Wang F H. Electrodeposition of Al-Mn alloy on AZ31B magnesium alloy in molten salts [J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 255(9): 4926

[7] Zhang J F, Zhang W, Yan C W, et al. Corrosion behaviors of Zn/Al-Mn alloy composite coatings deposited on magnesium alloy AZ31B (Mg-Al-Zn) [J]. Electrochim. Acta, 2009, 55(2): 560

[8] Hurley F H, Weir T P. The electrodeposition of aluminum from non-aqueous solutions at room temperature [J]. J. Electrochem. Soc., 1951, 98(5): 207

[9] Abbott A P, McKenzie K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8(37): 4265

